

якісного та кількісного складу. Для очищення стоків раціональнішим є застосування гідродинамічного методу інтенсифікації.

Подальші дослідження будуть спрямовані на вивчення впливу акустичних коливань на санітарно-гігієнічні показники води.

1. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. – Л., Химия, 1987. – 203 с. 2. Запольский А.К., Мішкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т., Гвоздяк П.І., Князькові Т.В. Фізико-хімічні основи очищення стічних вод: Підручник / Під ред. А.К. Запольського. – К., Лібра, 2000. – 552 с. 3. Гончарук В.В., Малярєнко В.В., Яременко В.А. О механизме воздействия ультразвука на водные системы // Химия и технология воды. – 2004. – Т. 26. – №3. – С. 275–286. 4. Мушоров Н.З., Давыдова П.А., Багрова Н.И. Способ очистки воды от железа. – М.: Химия, 1999. – 159 с. 5. Унифицированные методы анализа воды / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М., Химия, 1973. – С.57–98. 6. Руководство по химическому и технологическому анализу воды. – М.: Стройиздат, 1973. – 273с.

УДК 539.232

П.Й. Шаповал¹, Ф.І. Цюпко¹, В.В. Кусьнеж², Г.А. Ільчук²
Національний університет “Львівська політехніка”,
¹кафедра аналітичної хімії, ²кафедра фізики

ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК CdS, ОТРИМАНИХ СПОСОБОМ ХІМІЧНОГО ПОВЕРХНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

© Шаповал П.Й., Цюпко Ф.І., Кусьнеж В.В., Ільчук Г.А., 2009

Способом хімічного поверхневого осадження (ХПО) отримано тонкі плівки CdS із водних розчинів кадмійвмісних солей. Запропоновано і відпрацьовано різні модифікації методики ХПО. Вивчено оптичні спектри поглинання, морфологію поверхні та ступінь кристалічності отриманих покриттів.

CdS thin films were obtained from aqueous solutions of cadmium-containing salts by method of chemical surface deposition (CSD). The various modification techniques CSD were proposed and developed. The optical absorption spectra, surface morphology and crystallinity degree of obtained coatings were studied.

Постановка проблеми. Розробляючи конструкцію тонкоплівкових сонячних елементів (СЕ) на основі CdTe для інтенсифікації фотоелектричних процесів використовується ефект широкозонного "вікна" [1], що дає змогу зменшити негативний вплив поверхневої рекомбінації нерівноважних носіїв заряду за рахунок видалення області їх активної генерації від освітлюваної поверхні. Як широкозонне "вікно" для сонячного випромінювання використовують сульфід кадмію, ширина забороненої зони якого становить $E_g = 2,4$ еВ. Покращання ефективності фотоперетворення шляхом збільшення струму короткого замикання в сонячних комірках типу CdS/CdTe вимагає зменшення втрат на оптичне поглинання фотонів з енергіями $h\nu < 2,4$ еВ у вікні CdS а, отже, використання тонких плівок CdS.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Осадження шарів CdS, з яких виготовляють сонячні елементи, проводять за допомогою різних методів [2, 3]. Хімічний метод [4] з-поміж інших вирізняється простотою, відносною дешевизною та дає змогу наносити однорідні покриття на розвинутий рельєф, що є важливо при формуванні тонкого "вікна" у сонячних елементах на основі гетеропереходу. Дослідженню процесів отримання покриття CdS і вивченню їх властивостей присвячено багато робіт, але взаємозв'язок між оптоелектронними властивостями і структурними характеристиками до кінця не встановлений. Тому ця робота присвячена системному вивченню властивостей тонких плівок CdS, отриманих способом хімічного поверхневого осадження (ХПО).

Метою роботи є осадження тонких напівпровідникових шарів CdS із водних розчинів трьох кадмійвмісних солей з використанням різних модифікацій процесу ХПО і дослідження їх властивостей.

Експериментальна частина. Для ХПО плівок CdS використовували свіжоприготовлені 0,015 М водні розчини солей кадмію (CdSO_4 , CdCl_2 , CdJ_2), 1,5 М розчин тіомочевини $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 14,28 М розчин амоній гідроксиду NH_4OH .

Робочий розчин наносився на поверхню попередньо підготовленої оптично однорідної скляної пластини (1,6 см × 2,0 см) або скляної пластини, покритої індій-олово оксидом (ІТО) при кімнатній температурі. Після цього зразок з робочим розчином підігрівався. Для забезпечення рівномірності нагрівання пластинки з робочим розчином поміщали на попередньо термостатовану (70 °С) поверхню нагрівача. Після нагрівання протягом визначеного часу пластинку знімали, промивали поверхню струменем дистильованої води і сушили на повітрі.

Товщини плівок CdS та швидкість їх росту визначались обробкою експериментальних даних за зміною поляризаційних характеристик випромінювання після його відбивання від межі розділу повітря-плівка CdS, отриманих за допомогою еліпсометра ЛЕФ-3М.

З використанням растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02 («Селмі», м.Суми) у режимах відбитих та вторинних електронів досліджено морфологію поверхні плівок. Для знімання заряду при вимірюванні плівки CdS осаджувались на електропровідні підкладки ІТО/скло.

Кристалічність структури плівок CdS досліджувалась з використанням повнопрофільних даних по відбиванню, отриманих на автоматичному рентгенівському дифрактометрі HZG-4A.

Оптичні спектри поглинання плівок CdS одержані за допомогою комп'ютеризованого монохроматора МДР-23. Порівняльний сигнал проходив через пластинки, ідентичні з підкладками для досліджуваних плівок.

Результати досліджень та їх аналіз. Методом ХПО одержані тонкі, суцільні, напівпровідникові плівки CdS з кадмій-вмісних солей. Для встановлення оптимальних умов отримання покриття CdS використано декілька способів осадження.

Перший спосіб (А) полягав в одноразовому нанесенні робочого розчину на підкладку та у його різних часових експозиціях на підкладці (від 2 до 10 хв). При використанні такого способу були отримані покриття найменшої товщини ($d_{\text{max}} = 62$ нм), причому основна частина рівномірного покриття (0,8–0,9d) формується протягом перших 2–3 хв нагрівання. Подальша експозиція системи підкладка–робочий розчин не призводила до збільшення товщини покриття, що пояснюється виснаженням робочого розчину.

Другий спосіб (Б) передбачав періодичне додавання свіжого робочого розчину на поверхню підкладки. Отримані покриття мали дещо більшу товщину ($d_{\text{max}} = 65$ нм).

Третій спосіб (В) полягав у послідовному осадженні шарів CdS. Підкладка з нанесеним робочим розчином нагрівалася протягом 3-х хвилин, після чого її поверхня промивалася водою. Потім на суху підкладку наносили свіжу порцію робочого розчину і знову нагрівали. За таким способом осадження було отримано найтовстіші покриття ($d_{\text{max}} = 105$ нм).

На рис. 1 наведено спектри поглинання, які чітко показують існування сполуки CdS у всіх плівках, осаджених з водних розчинів кадмійвмісних солей.

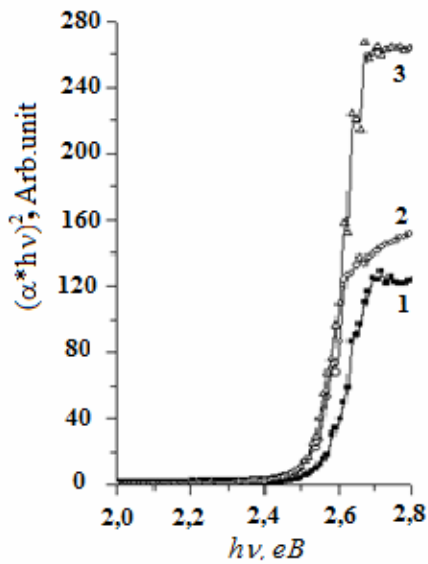


Рис. 1. Спектральна залежність поглинання плівок CdS, отриманих з водних розчинів: 1 – CdSO₄; 2 – CdCl₂; 3 – CdJ₂

Після першого етапу пошарового осадження функцію підкладки, на яку відбувається осадження, виконує вже не скло, а сформована плівка CdS. Всі наступні осадження проводяться на таку саму підкладку. Завдяки цьому швидкості росту послідовних шарів приблизно однакові, і загальна товщина плівки збільшується на однакові величини. Отже, ми отримали майже лінійну залежність товщини плівок від часу осадження для солі CdCl₂ (рис.2,а), що дає можливість з високою точністю керувати їх товщиною. Для плівок, осаджених з CdSO₄ і CdJ₂ (рис.2,б і 2, в, відповідно), залежність товщини плівки від часу осадження була складнішою, проте мала також характер, близький до лінійного.

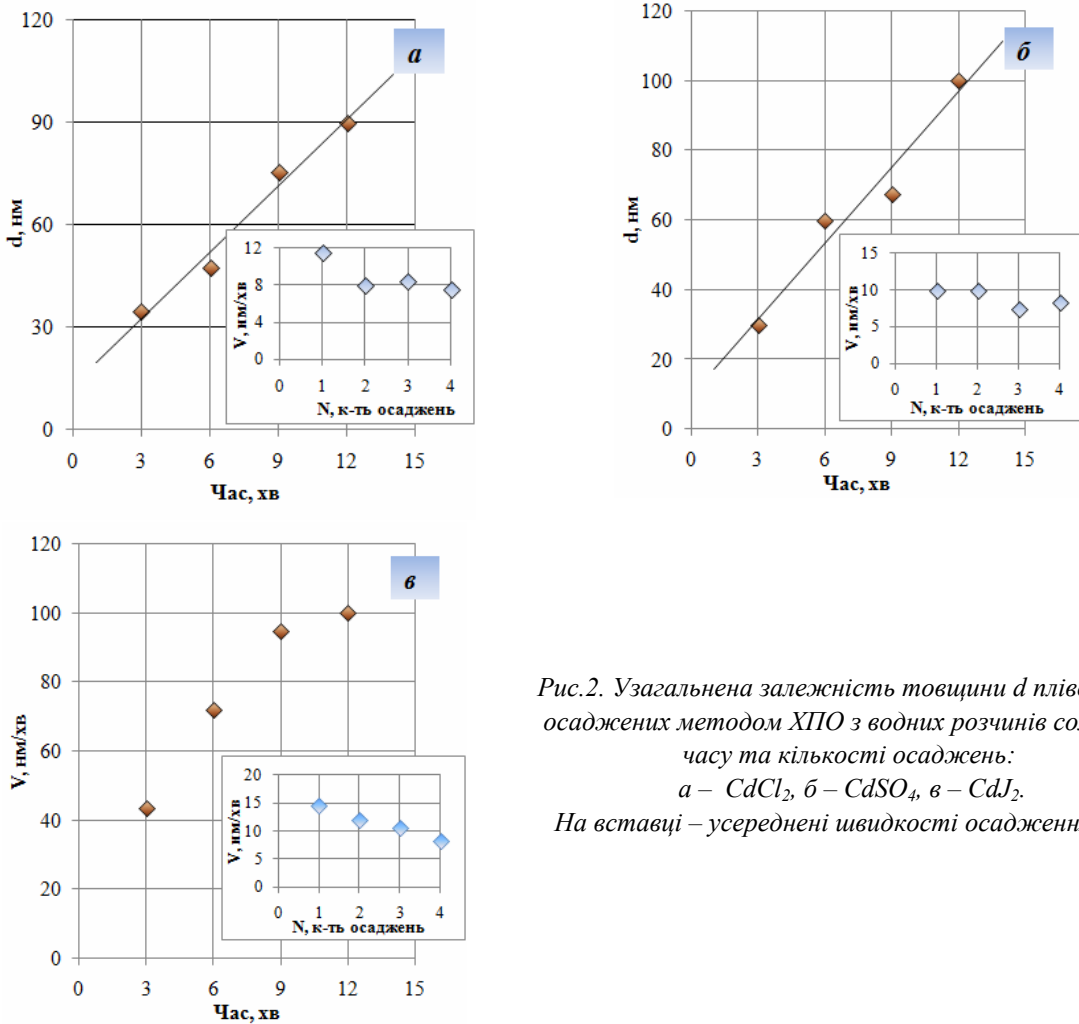


Рис.2. Узагальнена залежність товщини d плівок CdS, осаджених методом ХПО з водних розчинів солей від часу та кількості осаджень:

а – CdCl₂, б – CdSO₄, в – CdJ₂.

На вставці – усереднені швидкості осадження CdS

Використана технологія ХПО дає змогу виготовляти тонкі плівки з площами, обмеженими лише технічними можливостями однорідного підігріву підкладок при температурах, менших за $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Осаджені плівки CdS характеризуються високою однорідністю поверхні. Поверхнева концентрація дефектів (частинок на поверхні) в одержаних плівках CdS знаходилась в межах від 10^6 до 10^7 см^{-2} для використаних вихідних солей, тобто була на два порядки меншою ніж при класичному хімічному осадженні [5]. На рис. 3 зображено морфологію поверхні плівки CdS. Рельєф поверхні і ступінь фазової однорідності показано на рис. 4а і б, відповідно. Наведені плівки CdS отримані із водного розчину CdCl_2 .

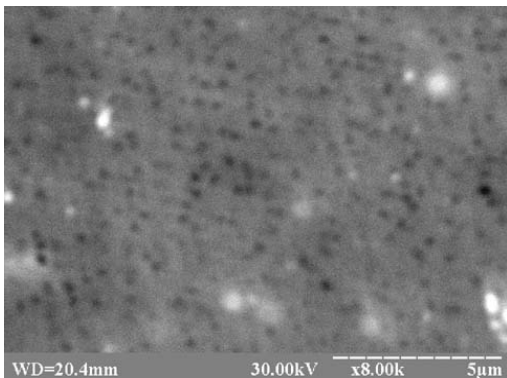


Рис. 3. Морфологія поверхні плівки CdS у режимі відбитих електронів (РЕММА-102-02). Прискорювальна напруга 30 кВ, х8000

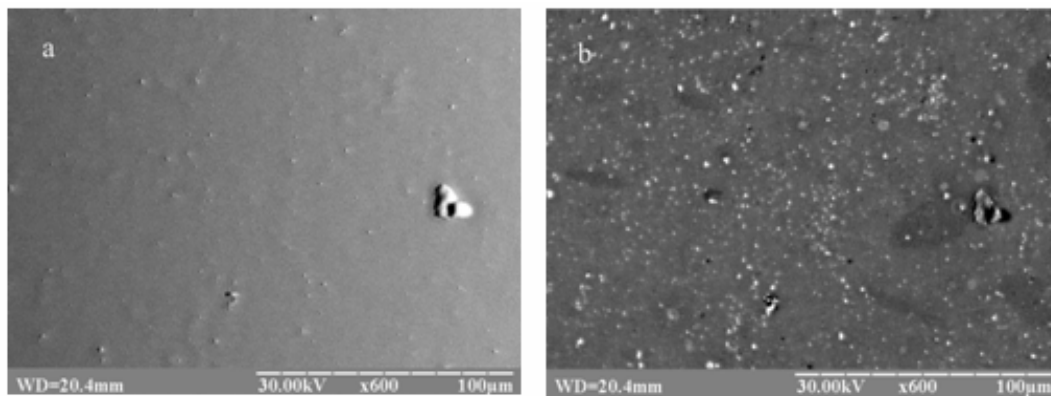


Рис. 4. Морфологія поверхні плівки CdS в режимі: а – вторинних електронів (рельєф поверхні), б – відбитих електронів (ступінь фазової однорідності). Прискорювальна напруга 30 кВ, х600. Представлено один і той самий квадрат з поверхні плівки

Експериментальні масиви інтенсивностей дифракції від плівок CdS, отриманих модифікаціями Б і В (криві 2 і 3 відповідно), показані на рис.5. У всіх досліджуваних зразках вираженою є аморфність плівок CdS з помітною присутністю кубічної фази. З кривих 2 і 4 видно, що відповідні зразки майже повністю аморфні. Перший пік $26,45^{\circ}$ для кубічної фази (криві 2 і 4) слабо виражений та зсунутий відносно наведеного для порівняння відповідного піка дифрактограми від монокристала CdS (крива 1), що можна пояснити малими розмірами зерен, оскільки ймовірність механічних напружень в плівках дуже мала через невеликі швидкості росту. Окрім піка $26,45^{\circ}$, на кривій 3 видно два додаткові – $43,90^{\circ}$ та $52,00^{\circ}$, що відповідають кубічній фазі. Виконана термічна обробка зразка №5 не призводить до значного збільшення інтенсивності жодного з трьох піків, а інтенсивність першого навіть зменшується (крива 4). Зсув першого ($26,45^{\circ}$) піка (криві 3 і 4, зразок №5) пов'язаний із зменшенням після відпау механічних напружень у плівці, а зменшення інтенсивності цього піка вказує на одночасний перехід кубічної фази в аморфну. Очікуваного збільшення розмірів зерен у результаті перекристалізації не відбулося. Отже, умови відпау для покращання кристалічності плівок потрібно корегувати. На основі даних дифракційної картини

видно, що найбільше кубічної фази міститься в плівках, осаджених модифікацією В, з $C(\text{CdSO}_4) = 0,001$ моль/л. Переходу до гексагональної фази після відпалу не спостерігається, що є незвичним з погляду літературних даних [4, 5] для плівок CdS. Аморфність осаджених плівок пояснюється впливом використаної індиферентної підкладки (скло або ІТО/скло).

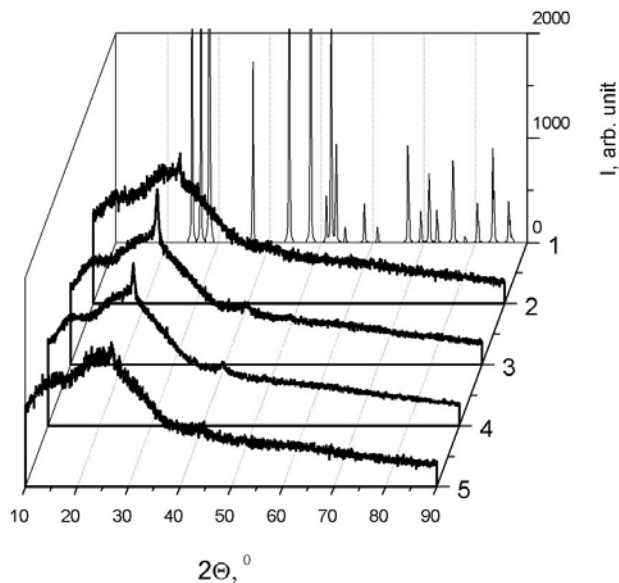


Рис.5. Нормовані за часом експозиції дифрактограми плівок CdS на скляних підкладках. Криві 2 і 3 відповідають плівкам CdS, одержаним модифікаціями Б і В ХПО, відповідно, при $C(\text{CdSO}_4) = 0,001$ моль/л, крива 5 – спосіб осадження В при $C(\text{CdSO}_4) = 0,0001$ моль/л. Крива 4 відповідає зразку, осадженому модифікацією В, при $C(\text{CdSO}_4) = 0,001$ моль/л, після відпалу (400°C , 30 хв) у замкнутому об'ємі. Для порівняння крива 1 – дифрактограма кубічної модифікації монокристалу CdS

Відпал призводить до значного збільшення інтенсивності першого дифракційного піку плівок осаджених лише з розчину солі CdJ_2 . Для інших солей збільшення інтенсивності першого дифракційного піку значно менше.

Спектральні залежності поглинання плівок CdS демонструють наявність фундаментального краю поглинання (рис.6), локалізованого в області 2,5 еВ. Для порівняння фундаментальний край поглинання кубічної модифікації монокристалів CdS знаходиться в області 2,4–2,5 еВ [7]. Спектральна залежність поглинання в координатах $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ має лінійний характер, що вказує на його формування прямими міжзонними оптичними переходами, аналогічно монокристалічному CdS. Величина коефіцієнта поглинання в області фундаментального поглинання для всіх досліджуваних зразків мала порядок величини 10^5 cm^{-1} . Поглинання плівок CdS, осаджених на підкладки: скло та ІТО/скло було практично однаковим (криві 1 і 2).

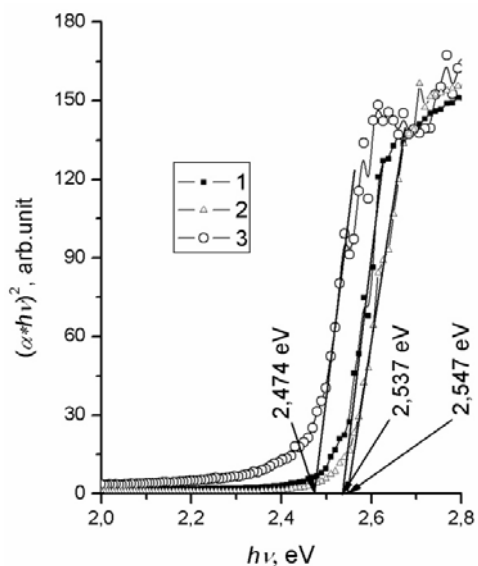


Рис.6. Спектральні залежності поглинання плівок CdS в області фундаментального краю поглинання. Криві 1, 2 відповідають плівкам, осадженим в однакових режимах на підкладки: скло та ІТО/скло, відповідно. На кривій 3 наведено спектральну залежність поглинання зразка CdS/скло після відпалу

Відпал плівок призводить до зсуву краю фундаментального поглинання в довгохвильову область. Отже, відпал призводить до зменшення ($\sim 0,06$ еВ) ширини забороненої зони CdS. Збільшення довгохвильового хвоста кривої поглинання плівки після відпалу (крива 3) зумовлене збільшенням кількості дефектів у цих плівках, енергетичні рівні яких лежать поблизу країв зон.

Висновки. Способом хімічного поверхневого осадження отримано тонкі, суцільні плівки CdS з напівпровідниковими властивостями із водних розчинів кадмійвмісних солей. Відпрацьовано різні модифікації методики ХПО, які дають змогу проводити керований ріст плівок CdS. Вивчено оптичні спектри поглинання, морфологію поверхні та ступінь кристалічності отриманих покриттів. Результати дослідження дають змогу стверджувати, що отримані тонкі плівки є придатними для використання у сонячних елементах які широкозонне "вікно".

1. К. Чопра, С. Дас. *Тонкопленочные солнечные элементы*. – М.: Мир, 1986. – 435 с. 2. Oliva A.I., Costro-Rodriguez R., Solis-Canto O. // *Comparison of properties of CdS thin film grown by two techniques. Applied surface Science* 205. – 2003. – P. 56. 3. Sahay P.P. // *On the electrical conductivity of thermally evaporated CdS thin films films. Journal of Materials Science Letters* 21. – 2002. – P. 923. 4. Cortes A., Gomez H., Marotti R.E., Riveros G., Dalchiele E.A. // *Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films. Solar Energy Materials & Solar Cells* 82, 2004, p. 21. 5. McCandless B.E. and Shafarman W.N. *Chemical surface deposition of ultra-thin cadmium sulfide films for high performance and high cadmium utilization // 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Japan, 2003, pp.562–565.* 6. Archbold M.D., Halliday D.P., Durose K., Hase T.P.A., Smyth-Boyle D., Govender K. *Characterization of thin film cadmium sulfide grown using a modified CBD process // Conference record of the 31 ieee photovoltaic specialists conference, USA, pp.476–479 (2005).* 7. Landolt-Börnstein. *Numerical data and functional relationship in science and technology, Group III, vol.17b., Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, (1982).*

УДК 541.49.267'72

В.Б. Вострес, Н.І. Кінаш

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

НАПІВМІКРОВИЗНАЧЕННЯ КАРБОНУ ТА ГІДРОГЕНУ В ЛЕТКИХ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДАХ

© Вострес В.Б., Кінаш Н.І., 2009

Розроблено та перевірено метод для одночасного напівмікрОВИЗНАЧЕННЯ карбону і гідрогену в летких органічних пероксидах. Невисока вартість апаратури та відносно невелика кількість необхідної площі надає цьому методу перевагу при застосуванні в малобюджетних промислових та наукових лабораторіях. Точність визначення для зразків масою від 20 до 40 мг становить 0,05 % для гідрогену і 0,2% для карбону.

A technique has been discovered and proved for the simultaneous semimicrodetermination of carbon and hydrogen in volatile organic peroxides. The low cost of the apparatus and relatively small amount of bench space needed make this technique especially advantageous for low-budget industrial and academic laboratories. The accuracy for semimicroanalyses with samples between 20 and 40 mg 0.05% for hydrogen and 0.2% for carbon.

Постановка проблеми та її зв'язок із важливими науковими завданнями. Для багатьох досліджень в галузі хімії необхідно точно проводити елементний аналіз, зокрема, визначити вміст карбону та гідрогену. Точність визначення для більшості методів є 0,3 % для карбону та 0,1% для